

# Beschichtung von gasgetragenen Nanopartikeln mit SiO<sub>2</sub> mithilfe eines plasma-unterstützten CVD-Prozesses bei Umgebungsbedingungen

Patrick Post\* und Alfred P. Weber

DOI: 10.1002/cite.201700109

Ein plasma-unterstützter Aerosolprozess wird vorgestellt, der die kontinuierliche Beschichtung von Partikeln mit Siliziumoxid bei Umgebungstemperatur ermöglicht. Dabei wird eine dielektrische Barriere-Entladung genutzt, um verschiedene reaktive Spezies zu erzeugen. Tetraethylorthosilikat dient als Precursor. Da der Prozess bei Umgebungstemperatur erfolgt, können auch temperaturempfindliche Stoffe beschichtet werden. Ein weiterer Vorteil ist die weitgehende Unabhängigkeit des Prozesses von der Partikelquelle. Die erfolgreiche Beschichtung wird auf unterschiedlichen Partikelgeometrien und -materialien, wie Metallen, Salzen und Kunststoffen demonstriert und die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Partikeloberfläche gezeigt. Zudem wird die im Prozess auftretende Änderung der Partikelanzahlkonzentration, die im Wesentlichen durch Agglomeration verursacht wird, diskutiert.

**Schlagwörter:** Aerosol-Beschichtung, kontinuierlicher Gasphasenprozess, plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, Siliziumoxid, Umgebungsbedingungen

*Eingegangen:* 25. August 2017; *revidiert:* 11. Januar 2018; *akzeptiert:* 24. Januar 2018

## Coating of Gas-Borne Nanoparticles with SiO<sub>2</sub> in a Plasma-Assisted CVD Process at Ambient Conditions

A plasma-assisted aerosol process is presented, which allows the continuous coating of particles with silicon oxide at ambient temperature. A dielectric barrier discharge plasma is applied to produce different reactive species. Tetraethyl orthosilicate is used as precursor. No elevated temperatures are necessary to perform the coating so that even temperature-sensitive materials can be coated. Another advantage is the independence of the process from the particle source. The successful coating is demonstrated on different particle geometries and materials such as metals, salts and polymers and the dependence of the coating thickness on the particle surface area is shown. Furthermore, the change in particle number concentration along the coating reactor is primarily caused by agglomeration.

**Keywords:** Aerosol coating, Ambient conditions, Continuous gas-phase process, Plasma-enhanced chemical vapor deposition, Silicon oxide

### 1 Einleitung

Anorganische Siliziumoxidschichten auf nanoskaligen Partikeln können vielseitige Aufgaben erfüllen. So können sie z. B. durch ihren inerten Charakter ungewollte Partikeleigenschaften unterdrücken. Ein klassisches Beispiel hierfür ist der Einsatz von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in Sonnencremes. Diese nanoskaligen Partikeln weisen dabei eine gute UV-absorbierende Wirkung bei gleichzeitiger Farblosigkeit auf. Allerdings ist TiO<sub>2</sub> auch ein Photokatalysator, was zu einer Zerstörung des organischen Creme-Mediums führen kann [1,2]. Zudem weist TiO<sub>2</sub> zytotoxische Eigenschaften auf und kann in die Haut eindringen [3]. Diese hier unerwünschten Eigenschaften werden durch eine SiO<sub>2</sub>-Schicht

unterdrückt, wobei eine vollständige, hermetische Ummantelung aller Partikeln sichergestellt werden muss.

Auch für Anwendungen im Bereich der Katalyse von Gasphasenreaktionen können SiO<sub>2</sub>-Schichten interessant sein. Dort können Katalysatorpartikeln, die z. B. aus verzweigten Agglomeraten mit kleinen Primärpartikeln bestehen, gegen Umstrukturierung und Sinterung bei höheren Temperaturen stabilisiert werden, das ansonsten zu einem

---

Patrick Post, Prof. Dr. Alfred P. Weber  
patrick.post@tu-clausthal.de

TU Clausthal, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik,  
Leibnizstraße 19, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.

Verlust von Oberfläche führt [4]. Dabei sollte jedoch keine vollständige Schicht aufgetragen werden, da dies auch die katalytisch aktive Oberfläche reduzieren würde. Stattdessen sollten nur für die mechanische Stabilität relevante Bereiche der Agglomerate beschichtet werden, um so den Großteil der Oberfläche für die Katalyse zu erhalten. Dies sind insbesondere die Zwischenräume zwischen den einzelnen Primärpartikeln. Eine Beschichtung in diesen Bereichen ist ausreichend, um die Umstrukturierung von Pt-Agglomeraten aus einem Funkengenerator im Vergleich zu unbeschichteten Partikeln zu höheren Temperaturen zu verschieben [5]. Alternativ kann auch durch den Einsatz einer vollständigen, aber porösen,  $\text{SiO}_2$ -Schicht die katalytische Aktivität bei thermischer Belastung verbessert werden [6].

Eine weitere Anwendung für  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen ist die Verbesserung der Dispergierbarkeit von Partikeln in Suspensionen, wie z. B. in Farben. Hierbei spielt unter anderem die Veränderung der Oberflächengruppen durch die Schicht eine Rolle [1].

In vielen Fällen werden die eingesetzten Schichten mit Flüssigphasenreaktionen, z. B. Sol-Gel-Prozessen, auf die Partikeln aufgebracht [7, 8]. Allerdings sind diese durch die vielen erforderlichen Prozessschritte, wie Waschen, Trocknen und Abtrennen, i. d. R. sehr aufwendig und haben oft Probleme mit Rückständen auf dem Produkt. Für einen kontinuierlichen Beschichtungsbetrieb sind Gasphasenreaktionen daher bevorzugt, wobei üblicherweise chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) genutzt wird. Für Produkte aus der Flammensynthese besteht die Möglichkeit, die Beschichtung direkt während der Partikel-Synthese durchzuführen [9, 10]. Allerdings setzt dies auch die Produktion der Kernpartikeln mit der Flamme voraus, was die Auswahl des Materials beschränkt. Insbesondere temperaturempfindliche Stoffe können so nicht beschichtet werden. Ähnliche Probleme besitzt die Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition*, ALD), bei der auch höhere Temperaturen benötigt werden [2].

Als Alternative soll hier ein plasma-unterstützter Prozess (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) vorgestellt werden, der eine dielektrische Barriere-Entladung (*dielectric barrier discharge*, DBD) nutzt. Der Prozess wird bei Umgebungstemperatur und Atmosphärendruck betrieben, was die Kombination mit bestehenden Syntheseverfahren deutlich vereinfacht. Als Precursor wird Tetraethylorthosilikat (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) eingesetzt und die Reaktion durch Spezies einer Luft-Entladung gestartet. Anders als bei anderen aus der Literatur bekannten DBD-Beschichtungsmethoden kommen in dem hier vorgestellten Prozess aber weder die zu beschichtenden Partikeln noch der Precursor in direkten Kontakt mit der Plasmaentladung. Ein wesentlicher Vorteil besteht dabei darin, dass die starke elektrostatische Abscheidung von Kernpartikeln und Beschichtungsmaterial in der Entladungszone vermieden wird. Dies würde ansonsten sowohl die Wirtschaftlichkeit als auch die Langzeitstabilität negativ beeinflussen, da im Plasma ein hoher Grad an elektrostatischer Abscheidung erfolgt und

die Entladungseigenschaften durch die Beschichtung der Dielektrika mit Partikeln und  $\text{SiO}_2$  verändert werden. Bei der Beschichtung von Nanopartikeln im Gasstrom hat TEOS gegenüber anderen verbreiteten Precursoren wesentliche Vorteile. Zum einen hat es einen geringen Dampfdruck und kann so auch in kleinen Mengen dosiert werden und zum anderen reagiert es vergleichsweise langsam, so dass eine Kontrolle der Reaktion vereinfacht wird. Während die Beschichtung von Substraten mithilfe von DBD-Plasmen seit längerer Zeit bekannt ist, haben sich bisher nur wenige Gruppen mit der Beschichtung von gasgetragenen Nanopartikeln mit  $\text{SiO}_2$  in DBD-basierten PECVD-Prozessen beschäftigt [5, 11–13].

In diesem Beitrag sollen zunächst die wichtigsten Parameter für die Kontrolle der Schicht, nämlich die Verweilzeit und das Verhältnis von TEOS-Konzentration zur zu beschichtenden Partikeloberfläche, aufgezeigt werden. Anschließend wird die Vielseitigkeit des Prozesses in Bezug sowohl auf die Kernmaterialien als auch die Morphologie der Partikeln demonstriert. Am Beispiel von metallischen Partikeln soll dann die Schichtzusammensetzung dargestellt und letztlich der Einfluss der Verweilzeit auf die Partikelanzahlkonzentration diskutiert werden.

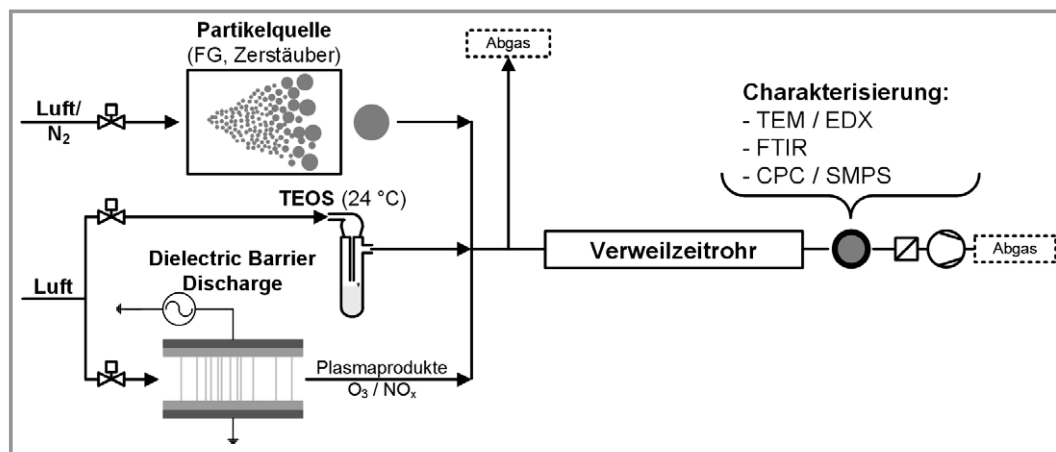
## 2 Experimentelles

Grundsätzlich besteht der Beschichtungsprozess aus einer Partikelquelle, der Zugabe des Precursors TEOS und dem DBD-Plasma sowie der nach dem Mischen notwendigen Verweilzeit bis zum Aushärten der Schicht. Der Prozess wird bei Umgebungsdruck betrieben. Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abb. 1 zu finden.

Als Partikelquelle diene hier entweder ein Funkengenerator (FG) oder ein Zerstäuber. Bei einem Funkengenerator werden durch eine Funkenentladung Nanopartikeln aus dem Material der Elektroden erzeugt, während bei einem Zerstäuber eine Suspension oder Lösung versprüht wird. Die typischerweise aus stark agglomerierten und wenigen Nanometern großen Primärpartikeln bestehenden Partikeln aus dem Funkengenerator konnten anschließend durch das Durchqueren eines Rohrofens versintert werden, wenn kompaktere, sphärische Partikeln gewünscht waren. Als Trägergas wurde Stickstoff ( $\text{N}_2$ , Reinheit 5.0) für die Funkenentladung bzw. Luft für den Zerstäuber eingesetzt, jeweils mit einem Volumenstrom von  $1 \text{ NL min}^{-1}$ .

Der Precursor TEOS befand sich in einer Waschflasche, die von einem kleinen Luftstrom ( $\text{mL min}^{-1}$ ) durchströmt wurde, wobei der Eingangskanal nicht in die Flüssigkeit getaucht war. Durch den Betrieb bei Raumtemperatur ( $24^\circ\text{C}$ ) konnten so kleine Konzentrationen TEOS dosiert werden, typischerweise im Bereich zwischen 1 und 30 ppmv.

Das DBD-Plasma erzeugte beim Betrieb mit Luft unter anderem langlebige Plasmaspezies wie Ozon und verschiedene Stickoxide. Die Funktionsweise von DBD-Entladungen ist in der Literatur beschrieben [14]. Der hier eingesetz-



**Abbildung 1.** Schematischer Versuchsaufbau mit den wichtigsten Prozessschritten. Die Partikeln kommen weder mit den elektrischen Feldern im DBD-Reaktor noch mit Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur in Kontakt. FG: Funkengenerator, TEM: Transmissionselektronenmikroskop, EDX: Energiedispersive Röntgenspektroskopie, FTIR: Fourier-Transform-Infrarotspektrometer, CPC: Condensation Particle Counter, SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer.

te DBD-Reaktor hatte eine Platte-zu-Platte-Geometrie, was eine symmetrische Entladung ermöglichte. Als Dielektrika wurden zwei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platten eingesetzt. Die Elektrodenfläche war 729 mm<sup>2</sup> mit einem Entladungsabstand von 1 mm. Durch eine sinusförmige Spannungsquelle wurde eine Plasmaleistung von 10,5 ± 1 W bei einer Spitze-zu-Spitze-Spannung von etwa 10,6 kV eingebracht.

Partikeln, Precursordampf und Plasmaspezies wurden miteinander gemischt und ein variabler Teilstrom davon von einer Vakuumpumpe durch ein Glasrohr (1,47 m Länge, 60 mm Innendurchmesser) gesaugt. Über den eingestellten Volumenstrom durch das Rohr konnte so die Verweilzeit zwischen Reaktionsstart nach dem Mischen und der Probenahme nach dem Rohr variiert werden. Dieses Glasrohr wird im Folgenden als Verweilzeitrohr bezeichnet.

Die Untersuchung der Schichtdicken und -strukturen erfolgte mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM, JEOL JEM 2100). Für die Charakterisierung der Zusammensetzung der Schichten wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, OXFORD Instruments X-Max<sup>N</sup> 80 T) eingesetzt. Zudem wurden die Pulver mittels Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR, Bruker Tensor 27) analysiert. Partikelgrößenverteilungen und -konzentrationen wurden mit einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Grimm 5.403 CPC + Grimm 55-40-26-Uni DMA) bzw. Condensation Particle Counter (CPC, Grimm 5.403) gemessen.

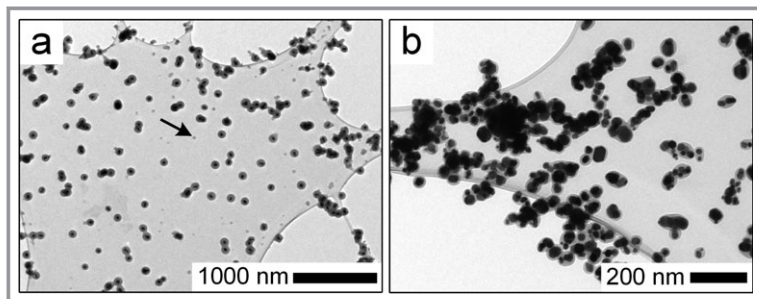
### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Kontrolle der Schichtbildung

Wie in einer vorhergehenden Veröffentlichung bereits gezeigt wurde, sind die wichtigsten Parameter zur Kontrolle

der mittleren Schichtdicke die TEOS-Konzentration und die Verweilzeit, also die Zeit zwischen dem Mischen aller Reaktionspartner mit den Kernpartikeln und dem Ausströmen des Produktaerosols aus dem Verweilzeitrohr [5]. Beide Parameter können genutzt werden, um die Schichtdicke einzustellen. Zudem muss für ein vollständiges Aushärten der Schichten auf den Partikeln eine hinreichend lange Verweilzeit zur Verfügung stehen. Dies ist insbesondere für hohe TEOS-Konzentrationen relevant, da die Schichten ansonsten bei der Probenahme teilweise noch flüssig sind und so bspw. auch den Probenträger mitbeschichten, was in der Regel nicht erwünscht ist. Für bestimmte Anwendungen, wie das feste Aufbringen von Partikeln auf Oberflächen, kann aber auch dies interessant sein. Typischerweise werden Verweilzeiten um vier Minuten genutzt, bei denen die Schichten im Gasstrom vollständig aushärten. Bei dieser Verweilzeit wurde ein Umsatzgrad des TEOS von 56 % beobachtet, während nach 14 min 94 % des TEOS umgesetzt wurden. Dabei ist zu beachten, dass dies nicht unbedingt den Gesamtumsatzgrad bis zur letzten SiO<sub>2</sub>-Schicht widerspiegelt, sondern nur den ersten Schritt des Mechanismus beschreibt. Zu hohe TEOS-Konzentrationen führen zudem zur Bildung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln ohne Kernpartikeln im Aerosol, insbesondere wenn die zu beschichtende Partikeloberfläche im Vergleich zur TEOS-Konzentration gering ist. Dies erkennt man z. B. in Abb. 2. In den beiden gezeigten Proben wurden jeweils versinterte Pt-Partikeln mit SiO<sub>2</sub> beschichtet. Während in Abb. 2a einige homogen gebildete SiO<sub>2</sub>-Partikeln zu erkennen sind, sind diese in Abb. 2b nicht vorhanden. Stattdessen befindet sich das gesamte SiO<sub>2</sub> in den Schichten.

Die homogene Bildung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln lässt sich über das Verhältnis von TEOS-Konzentration zu Partikeloberfläche kontrollieren. Obwohl die Precursor-Konzentration in Abb. 2b höher war (3 ppmv vs. 1 ppmv), führte die verän-



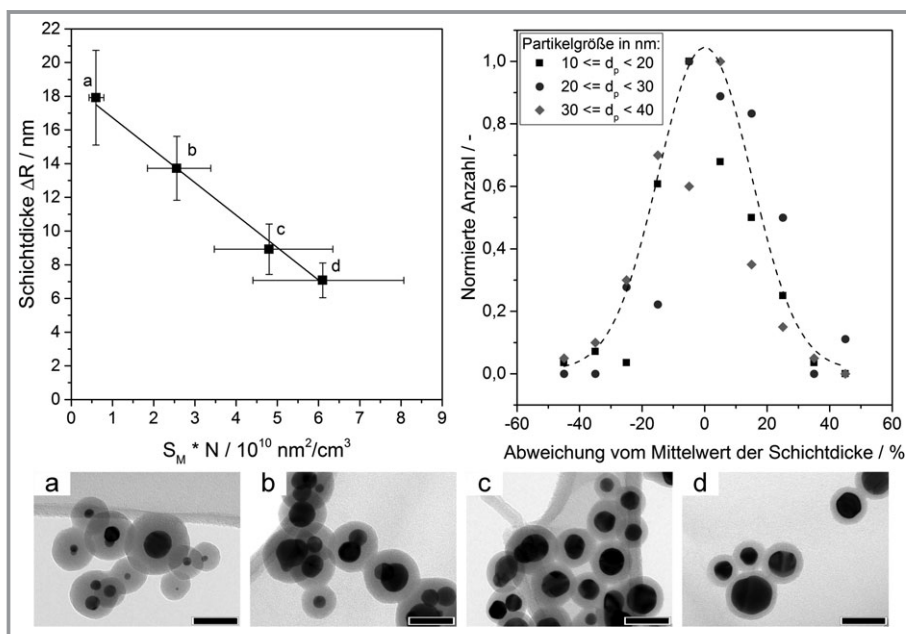
**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen beschichteter Pt-Partikeln in der Übersicht: a) mit einem Anteil an SiO<sub>2</sub>-Partikeln ohne Kern (s. Pfeil) und b) ohne solche Partikeln.

derte Partikeloberfläche (etwa 6-mal mehr Partikeln und eine breitere Partikelgrößenverteilung bei Abb. 2b mit 1,15 statt 1,05 geometrischer Standardabweichung) zum Ausbleiben der SiO<sub>2</sub>-Partikelbildung. Allerdings führt eine erhöhte Anzahlkonzentration auch zu einer erhöhten Agglomeration der Partikeln, so dass der Anteil der beschichteten Einzelpartikeln reduziert wird.

Um den Einfluss der Partikeloberfläche auf die Schichtdicke genauer zu beschreiben, wurden Au-Partikeln mit einem Funkengenerator erzeugt und bei 900 °C in einem Rohrofen versintert, so dass sich möglichst kugelförmige Partikeln bildeten. Ein Teil dieser Partikeln wurde dann kontinuierlich mit einem SMPS gemessen, um jeweils die aktuelle Partikelgrößenverteilung, die in den Beschichtungsprozess eintritt, aufzuzeichnen. Der restliche Teil wurde im Prozess beschichtet und die beschichteten Partikeln nach dem Verweilzeitrohr auf einem TEM-Netzchen gesammelt und analysiert. Durch die Variation der Stromstärke am Funkengenerator, die die Entladungsfrequenz kontrolliert, wurde dann die Größe der Oberfläche der hergestellten Partikeln verändert. Dabei ist zu beachten, dass durch die Stromstärke gleichzeitig die Partikelgröße und die Partikelkonzentration verändert werden. Die restlichen Beschichtungsparameter wurden konstant gehalten (Verweilzeit: 4,2 min, TEOS-Konzentration: 3 ppmv).

Um die Gefahr eines möglichen Einflusses anderer Parameter zu minimieren, wurden die Messpunkte in zufälliger Reihenfolge untersucht. Abb. 3 (oben links) zeigt die aus TEM-Aufnahmen bestimmte Schichtdicke in

Abhängigkeit der verfügbaren Partikeloberfläche, gegeben als Produkt des Modalwerts der  $q_2$ -Verteilung und der Partikelanzahlkonzentration. Dabei zeigte sich ein linearer Abfall der Schichtdicke mit zunehmender Partikeloberfläche. Während ein Abfall der Schichtdicke sicherlich zu erwarten war, ist die genaue Erklärung des Verlaufes schwierig, denn wahrscheinlich spielen verschiedene Effekte eine Rolle. So ist davon auszugehen, dass bei diesem Prozess sowohl Gasphasen- als auch Oberflächenreaktionen zwischen verschiedenen Spezies stattfinden, wie es aus ähnlichen Prozessen bekannt ist [15,16]. Dabei scheinen sich zunächst Zwischenprodukte zu bilden, die im Gegensatz zu TEOS bei diesen Bedingungen auch auf den Partikeln kondensieren können [5]. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Mischung aus verschiedenen Silanolverbindungen anwachsender Oligomere, deren Bildungsgeschwindigkeiten jedoch unbekannt sind. Ebenso resultiert die Kondensation von Spezies auf den Partikeln nicht in der sofortigen Bildung einer festen Schicht. Tatsächlich wurde zuvor beobachtet, dass es eine Diskrepanz zwischen der mit einem SMPS gemessenen und der auf TEM-Aufnahmen erkennbaren Schichtdicke gibt [5]. Dies deutet auf eine zunächst anteilig flüssige Schicht auf den Partikeln hin, die dort langsam aushärtet. Nicht vollständig ausgehärtete Teile dieser Schicht werden dann im Hochvakuum des TEMs entfernt.



**Abbildung 3.** Oben links: Abhängigkeit der Schichtdicke von der zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche, definiert durch das Produkt der Einzelpartikeloberfläche  $S_M$  und der Partikelanzahlkonzentration  $N$ . Unten: TEM-Aufnahmen von Partikeln aus Proben a bis d. Der schwarze Balken in den TEM-Aufnahmen entspricht jeweils 50 nm. Oben rechts: Normierte Anzahl der Partikel in verschiedenen Größenklassen, aufgetragen über ihre Abweichung vom Mittelwert der zugehörigen Probe. Die gestrichelte Linie zeigt eine an den Mittelwert aller Klassen gefittete Gaußfunktion.



Da es aber auch im SMPS durch die Reduzierung der Sättigung der kondensierenden Spezies im Gas zu einer teilweisen Verdampfung des Schichtmaterials kommen kann, lässt sich die genaue Dicke der nicht ausgehärteten Schicht so nicht eindeutig bestimmen. Letztlich scheint es jedoch wahrscheinlich, dass das Aushärten der Schicht auf den Partikeln die Geschwindigkeit der Schichtbildung wesentlich mitbestimmt. Hinzu kommt, dass die eingebrachte gesamte Partikeloberfläche, wie in den meisten CVD-Prozessen, sehr klein im Vergleich zur Gesamtoberfläche der Rohrwände ist. Allerdings ist auch nur ein kleiner Anteil des Aerosols in direktem Kontakt mit der Wand in der ausgeprägt laminaren Strömung, so dass die Partition bei der Anlagerung der gasförmigen Zwischenprodukte zwischen Partikeloberfläche und Wand nicht genau quantifiziert werden kann. Schließlich verändert sich auch der Kollisionsquerschnitt der Partikeln durch Schichtbildung und Agglomeration während der Verweilzeit kontinuierlich.

Um eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Partikelgröße innerhalb einer Probe (Punkte a bis d in Abb. 3 oben links) zu untersuchen, wurde bei der Auswertung der Schichtdicke auch der zugehörige Kernpartikeldurchmesser jedes beschichteten Partikels aus den TEM-Aufnahmen bestimmt. Für jedes Partikel wurde dessen relative Abweichung vom Mittelwert der Probe bestimmt und die Partikeln aus allen vier Proben anschließend in verschiedene Größenklassen eingeteilt. Innerhalb jeder Größenklasse wurde die Abweichung in Klassen eingeteilt. Die daraus gewonnenen Daten sind in Abb. 3 (oben rechts) aufgetragen. Dabei ist keine eindeutige Abhängigkeit der Schichtdicke von der Partikelgröße zu beobachten. Dies passt zu Untersuchungen von Wu und Biswas zur Kondensation in dampflimitierten Systemen [17]. Sie untersuchten dabei den Fall im freimolekularen und im Kontinuumsbereich. Die hier untersuchten Partikeln liegen im freimolekularen Bereich. Bei diesen Bedingungen wird nach Wu und Biswas eine Unabhängigkeit der Kondensationsrate und damit der Schichtdicke von der Partikelgröße erwartet, was gut mit dem hier beobachteten Verhalten zusammenpasst. Wie bereits diskutiert, ist die Schichtbildung aber wahrscheinlich komplexer als eine reine Kondensation im freimolekularen Bereich.

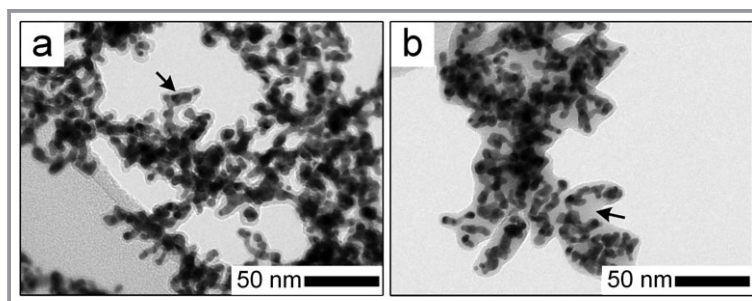
### 3.2 Beschichtung verschiedener Partikelstrukturen und -materialien

Die mit diesem Prozess produzierten, ausgehärteten  $\text{SiO}_2$ -Schichten besitzen oft eine Form, die Charakteristika von Flüssigkeiten zeigen. So scheinen sie wie eine Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften Zwickel zwischen einzelnen Partikeln zu füllen. In Abb. 2b erkennt man dies z. B. daran, dass bei den agglomerierten Partikeln ein größerer Anteil Schichtmaterial in den Bereichen zwischen Partikeln vorhanden ist als an den äußeren Partikeloberflächen. Ein weiteres

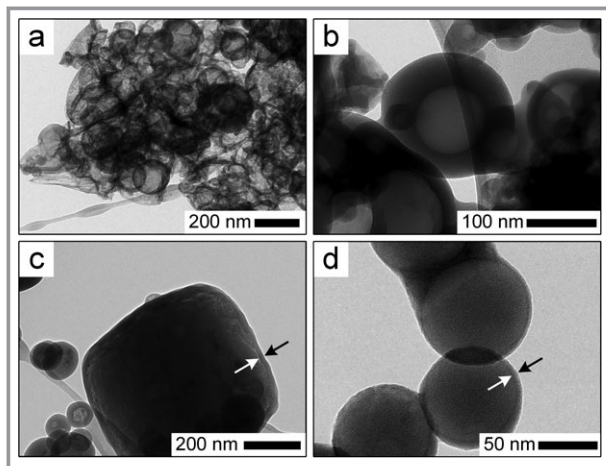
Beispiel ist in Abb. 5d abgebildet. In den Zwischenräumen der oberen beiden Polystyrol-Kugeln hat sich eine große Menge Schichtmaterial angesammelt, während die Schichtdicke in den äußeren Bereichen der Partikeln vergleichsweise gering ist.

Diese Eigenschaft kann man nutzen, um z. B. vornehmlich die Partikelzwischenräume in Agglomeraten zu beschichten und dabei den Großteil der ursprünglichen freien Oberfläche zu erhalten. Eine interessante Anwendung dafür ist die Stabilisierung von Metallagglomeraten gegen das Versintern [5]. Man kann aber selbst verzweigte Partikelgeometrien wie Agglomerate aus einem Funkengenerator mit einer gleichmäßigen Schicht ummanteln. Dies ist beispielhaft in Abb. 4 gezeigt. Dort wurden Au-Agglomerate hergestellt und anschließend mit unterschiedlichen TEOS-Konzentrationen beschichtet. Man erkennt in Abb. 4a, dass alle Primärpartikeln mit einer dünnen Schicht umgeben sind. Durch die Erhöhung der eingesetzten TEOS-Konzentration ließ sich auch die Schichtdicke erhöhen (Abb. 4b). Auch hier zeigt sich wieder das angesprochene Flüssigkeitsverhalten der Schichtbildung, das zum Verschließen der inneren Strukturen im Agglomerat führt.

Die Beschichtung dieser verzweigten Agglomerate wird wesentlich durch die Abwesenheit von erhöhten Temperaturen ermöglicht. Dadurch versintern die kleinen Primärpartikeln während der Reaktion nicht und können strukturell unverändert beschichtet werden. Diese Prozesseigenschaft ermöglicht auch die Beschichtung anderer z.T. sehr temperaturempfindlicher Materialien. Eine Auswahl davon ist in Abb. 5 gezeigt. So kann Ammoniumsulfat  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  beschichtet werden, das sich bereits bei etwa 200 °C zersetzt. Wie in Abb. 5a zu erkennen, zersetzt es sich auch im Elektronenstrahl des TEMs, so dass nur die leeren  $\text{SiO}_2$ -Hüllen zurückbleiben. Dies ermöglicht auch die kontinuierliche Produktion von hohlen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, indem das beschichtete Salz nach dem Abschluss der Schichtbildung für wenige Sekunden durch einen Rohrofen bei 200 °C geleitet wird. Durch die Erhöhung der Schichtdicke in Abb. 5b konnte jedoch ein Teil des Kernmaterials im Inneren der  $\text{SiO}_2$ -Schale gefangen werden. EDX-Messungen dieser Partikeln zeigen einen hohen verbleibenden Schwefelanteil.



**Abbildung 4.** Beschichtete Gold-Agglomerate aus einer Funkenentladung. Es wurden a) 3 ppmv und b) 9 ppmv TEOS sowie in beiden Fällen eine Verweilzeit von 4,2 min verwendet.

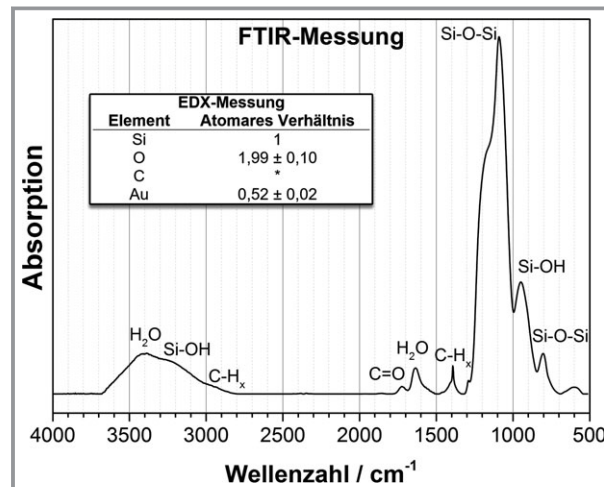


**Abbildung 5.** TEM-Aufnahmen von Beispielen für temperatur-empfindliche Materialien, die mit dem Prozess mit Siliziumdioxid beschichtet wurden: a) und b) Ammoniumsulfat, wobei bei b) eine größere Schichtdicke durch Erhöhung der TEOS-Konzentration erzeugt wurde, c) Natriumchlorid und d) Polystyrol.

Abb. 5c zeigt, dass auch NaCl beschichtet werden kann. Auch die reinen NaCl-Partikeln verändern sich bei langer Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl, vermutlich aufgrund von Wasserresten in den Partikeln. Durch die Beschichtung werden diese Strukturänderungen der NaCl-Partikeln unterbunden. Zudem zeigt sich auch hier, dass sich die Beschichtung gut an nicht-sphärische Partikelgeometrien anpassen kann. Abb. 5d zeigt als Beispiel für einen Kunststoff beschichtete Polystyrol-Kugeln. Auch diese lassen sich ohne erkennbare Veränderung der Partikeln beschichten. Man erkennt auf dieser Aufnahme zudem die bereits oben erwähnte Füllung der Partikelzwischenräume zwischen den oberen beiden Partikeln, die scheinbar schon vor der Schichtbildung in Kontakt waren.

### 3.3 Schichtzusammensetzung

Als Beispiel für die Schichtzusammensetzung ist in Abb. 6 das FTIR-Spektrum der in Abb. 4b gezeigten, beschichteten Gold-Partikeln dargestellt. Das metallische Gold ist dabei mit dem FTIR nicht nachweisbar. Die FTIR-Messungen von verschiedenen Materialien zeigten, dass neben Si-O-Si-Bindungen auch ein deutlicher Anteil an Si-OH-Bindungen in den Schichten vorhanden war. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um Oberflächengruppen, die im Zuge der Schichtbildung zurückblieben. Diese könnten genutzt werden, um verschiedene aktive Gruppen auf die Oberflächen anzubringen, z. B. zur Verbesserung der Kompatibilität der Partikeln mit einer Polymermatrix [18]. Zudem zeigten die FTIR-Spektren auch physisorbiertes Wasser. Obwohl TEOS einen großen Anteil organischer Gruppen enthält, waren organische Bindungen zwar in den Messungen sichtbar, aber die Peaks waren vergleichsweise gering. Hierbei könnte es sich um adsorbierte Nebenprodukte handeln und nicht

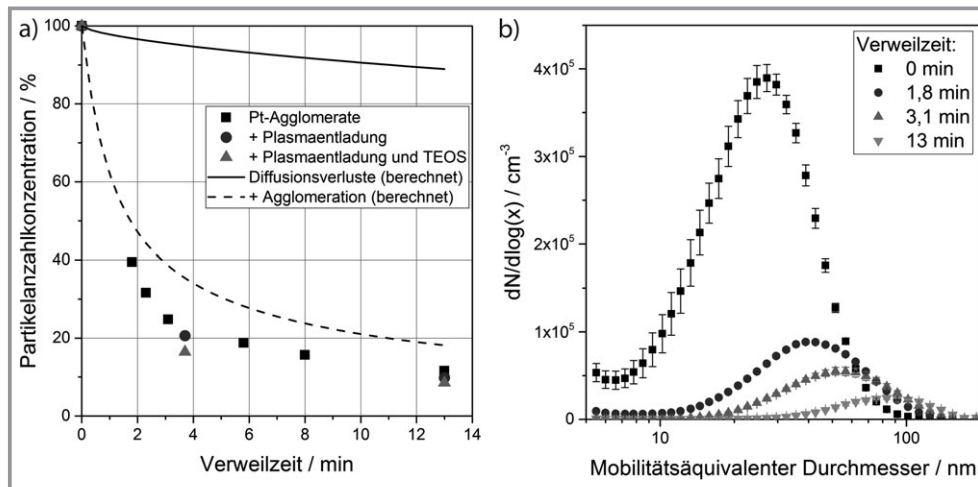


**Abbildung 6.** Probenzusammensetzung von beschichteten Au-Agglomeraten aus einem Funkengenerator (9 ppmv TEOS, 4,2 min, vgl. Abb. 4b). Das Spektrum zeigt die FTIR-Messung der Pulverprobe, die Tabelle das Verhältnis der Elemente aus EDX-Messungen. \* Der Kohlenstoffanteil der Schicht kann mit dem EDX nicht quantifiziert werden, da auch der TEM-Probenträger zum Teil aus Kohlenstoff besteht.

unbedingt um Bestandteile der Schicht selbst. Dafür spricht auch die Anwesenheit von C=O-Bindungen, die man eher in möglichen Nebenprodukten wie Aldehyden als in einer silizium-organischen Schicht erwarten würde. Zugehörige EDX-Messungen zeigten zudem ein atomares Si/O-Verhältnis von etwa eins zu zwei; wie in stöchiometrischem SiO<sub>2</sub> zu erwarten, was diese These unterstützt (Abb. 6).

### 3.4 Änderung der Partikelanzahlkonzentration im Prozess

Da der Prozess im Vergleich zu anderen Aerosolprozessen recht lange Verweilzeiten von mehreren Minuten benötigt, sind Partikelverluste zu erwarten. Um diese zu quantifizieren, wurden Pt-Agglomerate aus einer Funkenentladung bei unterschiedlichen Verweilzeiten durch das System geleitet und ihre Anzahlkonzentration am Ausgang mit einem CPC und SMPS gemessen. Abb. 7a zeigt die relative Anzahlkonzentration bezogen auf die Anfangskonzentration (gemessen vor dem Verweilzeitrohr). Zunächst wurden nur die Agglomerate mit einer Ausgangskonzentration von  $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bei ausgeschaltetem Plasma und ohne TEOS durch das System geleitet (Quadrat). Die Anzahlkonzentration wurde schnell reduziert und war nach einer Verweilzeit von 13 min bei etwa 12 % der Ausgangskonzentration. Typischerweise wurden in den Beschichtungsexperimenten Verweilzeiten um 4 min genutzt, bei denen etwa 5 % der Partikelanzahlkonzentration durch Diffusion an Wände verloren gehen. Allerdings führte weder das Einschalten der Plasmaentladung (Kreise) noch die Zugabe von TEOS (Dreiecke) zu einer signifikanten Änderung des Konzentrationsverlaufs.



**Abbildung 7.** Partikelanzahlkonzentration relativ zur Ausgangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Prozess (a) und die Veränderungen der Partikelgrößenverteilungen ohne Plasma und TEOS (b).

Da weder Temperaturgradienten noch elektrische Felder vorliegen, sollten elektrostatische und thermophoretische Verluste keine wesentliche Rolle spielen. Aufgrund der niedrigen Re-Zahl können auch Verluste durch turbulente Deposition während des Großteils der Verweilzeit ausgeschlossen werden. Nicht ausgeschlossen werden können allerdings Diffusionsverluste. Um diese zu quantifizieren wurden die zu erwartenden Diffusionsverluste für eine Strömung durch ein zylindrisches Rohr für die hier vorliegende Partikelgrößenverteilung (vgl. Abb. 7b, 0 min) nach dem Modell von Gormley und Kennedy berechnet [19]. Dabei ergab sich der in Abb. 7a gezeigte Verlauf (durchgezogene Linie), der die experimentellen Daten nicht adäquat beschreibt.

Einen deutlich größeren Einfluss hat dagegen die Agglomeration der Partikeln während der Verweilzeit. Um dies zu beschreiben, wurde zusätzlich die zu erwartende Agglomeration mit dem Modell von Kruis et al. [20] für die hier vorliegenden Partikeln berechnet, was durch die gestrichelte Linie in Abb. 7a dargestellt ist. Dazu wurde die Verweilzeit im Rohr in Zeitschritte von 1 s zerlegt und innerhalb dieser jeweils zunächst die Diffusion für jede Partikelgröße und anschließend die Agglomeration berechnet. Dieses Vorgehen ist für einen ähnlichen Fall in der Literatur detailliert beschrieben [21]. Man erkennt, dass diese Herangehensweise den experimentell beobachteten Verlauf zwar nicht perfekt, aber besser als die reine Diffusion beschreibt. Abweichungen könnten durch zusätzliche Effekte wie Turbulenzen am Ein- und Auslass des Verweilzeitrohres entstehen.

Den großen Einfluss der Agglomeration erkennt man auch an den Partikelgrößenverteilungen (Abb. 7b), die nicht nur eine Verringerung der Anzahl, sondern auch eine klare Verschiebung der gesamten Verteilung zu größeren Partikelgrößen mit zunehmender Verweilzeit zeigen, was sich nicht alleine durch Diffusionsverluste beschreiben lässt. Somit wird im Verlauf des Prozesses zwar die Partikelanzahl stark verringert, allerdings handelt es sich dabei nur zu

einem vergleichsweise geringen Anteil auch um effektive Massenverluste in Form von Diffusionsabscheidung an die Wände.

## 4 Zusammenfassung

Es wurde ein PECVD-Prozess vorgestellt, mit dem kontinuierlich gasgetragene Nanopartikeln mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet werden können. Der Prozess wird bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur betrieben und kann somit mit vielen Synthesemethoden kombiniert werden. Insbesondere für temperaturempfindliche Stoffe ist der Prozess geeignet, was am Beispiel von Salzen und einem Polymer demonstriert wurde. Die Schichtdicke lässt sich gut über die Kombination von Verweilzeit und Precursorkonzentration einstellen. Sehr wichtig ist zudem die Gesamtoberfläche der Partikeln, mit der die Schichtdicke einen linearen Zusammenhang zeigt. Innerhalb einer Probe ist die Schichtdicke unabhängig von der Partikelgröße.

Mit dem Prozess ist auch auf nicht-sphärischen Partikelgeometrien, wie verzweigten Agglomeraten aus einem Funken-generator, eine vollständige Beschichtung der Probe erreichbar. Die Zusammensetzung der Schicht ist größtenteils anorganisches  $\text{SiO}_2$  mit einem Anteil an Si-OH-Bindungen sowie einem Kohlenstoffanteil, der aber auch durch adsorbierte Nebenprodukte verursacht werden könnte. Die auftretenden Massenverluste im Prozess werden von Diffusionsverlusten an die Wände dominiert, durch die etwa 5 % der Partikelanzahlkonzentration bei der in den meisten Experimenten genutzten Verweilzeit von vier Minuten verloren gehen.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung des Projektes unter dem Aktenzeichen WE 2331/18-1.

## Literatur

- [1] T. Egerton, *KONA Powder Part. J.* **1998**, 16, 46 – 59. DOI: 10.14356/kona.1998008
- [2] D. M. King, X. Liang, B. B. Burton, M. K. Akhtar, A. Weimer, *Nanotechnology* **2008**, 19 (25), 255604. DOI: 10.1088/0957-4484/19/25/255604
- [3] R. Jansen, U. Osterwalder, S. Q. Wang, M. Burnett, H. W. Lim, *J. Am. Acad. Dermatol.* **2013**, 69 (6), 867.e1 – 867.e14. DOI: 10.1016/j.jaad.2013.08.022
- [4] F. Qi, A. Moiseev, J. Deubener, A. Weber, *J. Nanopart. Res.* **2011**, 13 (3), 1325 – 1334. DOI: 10.1007/s11051-010-0211-0
- [5] P. Post, N. Jidenko, A. P. Weber, J.-P. Borra, *Nanomaterials* **2016**, 6 (5), 91. DOI: 10.3390/nano6050091
- [6] J.-N. Park, A. J. Forman, W. Tang, J. Cheng, Y.-S. Hu, H. Lin, E. W. McFarland, *Small* **2008**, 4 (10), 1694 – 1697. DOI: 10.1002/sml.200800895
- [7] V. V. Hardikar, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 221 (1), 133 – 136. DOI: 10.1006/jcis.1999.6579
- [8] Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno, L. M. Liz-Marzán, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 283 (2), 392 – 396. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.184
- [9] A. Teleki, M. C. Heine, F. Krumeich, M. K. Akhtar, S. E. Pratsinis, *Langmuir* **2008**, 24 (21), 12553 – 12558. DOI: 10.1021/la801630z
- [10] A. Teleki, B. Buesser, M. C. Heine, F. Krumeich, M. K. Akhtar, S. E. Pratsinis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (1), 85 – 92. DOI: 10.1021/ie800226d
- [11] V. Brueser, M. Hahnel, H. Kersten, *AIP Conf. Proc.* **2005**, 799 (1), 343 – 346. DOI: 10.1063/1.2134635
- [12] C. Nessim, M. Boulos, U. Kogelschatz, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **2009**, 47 (2), 22819. DOI: 10.1051/epjap/2009076
- [13] V. Vons, Y. Creighton, A. Schmidt-Ott, *J. Nanopart. Res.* **2006**, 8 (5), 721 – 728. DOI: 10.1007/s11051-006-9133-2
- [14] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* **2003**, 23 (1), 1 – 46. DOI: 10.1023/A:1022470901385
- [15] S. Romet, M. F. Couturier, T. K. Whidden, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (2), G82 – G90. DOI: 10.1149/1.1342186
- [16] M. Adachi, K. Okuyama, N. Tohge, M. Shimada, J. Sato, M. Muroyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32 (5B), L748 – L751. DOI: 10.1143/JJAP.32.L748
- [17] C.-Y. Wu, P. Biswas, *Aerosol Sci. Technol.* **1998**, 28 (1), 1 – 20. DOI: 10.1080/02786829808965508
- [18] J. Lin, J. A. Siddiqui, R. M. Ottenbrite, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 12 (5), 285 – 292. DOI: 10.1002/pat.64
- [19] P. G. Gormley, M. Kennedy, *Proc. R. Ir. Acad., Sect. A* **1949**, 52, 163 – 169.
- [20] F. E. Kruis, K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, B. Scarlett, *Aerosol Sci. Technol.* **1993**, 19 (4), 514 – 526. DOI: 10.1080/02786829308959656
- [21] A. P. Weber, M. Stender, D. Koch, M. Türk, *Chem. Ing. Tech.* **2016**, 88 (7), 971 – 983. DOI: 10.1002/cite.201500165